

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 novembre 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/090409 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08F 293/00, C11D 3/37, C09D 153/00

(74) Mandataire : WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/01349

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 avril 2002 (19.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
60/288,844 4 mai 2001 (04.05.2001) US

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ADAM, Hervé [FR/US]; 75 Fair Acres Court, PRINCETON, NJ 8540 (US). HERVE, Pascal [FR/US]; 22, Galston Drive, WEST WINDSOR, NJ 08550 (US). JOANICOT, Mathieu [FR/US]; 505 Bergen Street, LAWRENCEVILLE, NJ 08648 (US). LIU, Wan-Li [US/US]; 22 Mont-Hill Place, Belle Mead, NJ 08502 (US). TALINGTING, Maria, Ruela [PH/US]; 44 Mystic Way, Burlington, NJ 08016 (US).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COPOLYMER WITH SURFACTANT BLOCKS PREPARED BY CONTROLLED FREE RADICAL POLYMERISATION

(54) Titre : COPOLYMERES A BLOCS TENSIOACTIFS PREPARES PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE

(57) Abstract: The invention concerns a copolymer with surfactant blocks comprising at least a hydrophilic block and at least a hydrophobic block prepared by a preparation method called living or controlled method, said copolymer having a number molecular weight ranging between 1000 and 50000, preferably between 2000 and 20000, more preferably still between 4000 and 16000, a glass transition temperature of the hydrophobic block less than 30 °C, preferably less than 25 °C and higher than -100 °C, a surface tension less than 60 millinewton per meter (mN/m), preferably less than 50 mN/m measured at a concentration in demineralized water not more than 10<sup>-4</sup> mole/l, and the transfer agent having been made inert relative to said free radical polymerisation. The copolymers are useful in particular in detergents, paints, adhesives and building materials.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un copolymère tensioactif à blocs comportant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe préparé par un procédé de préparation dite vivante ou contrôlée ledit copolymère présentant une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 50 000, de préférence entre 2 000 et 20 000, de façon encore plus préférée entre 4 000 et 16 000, une température de transition vitreuse du bloc hydrophobe inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25°C et supérieure à -100°C, une tension superficielle inférieure à 60 millinewton par mètre (mN/m), de préférence inférieure à 50 mN/m mesurée à une concentration dans l'eau déminéralisée inférieure ou égale à 10<sup>-4</sup> mole/l, et l'agent de transfert ayant été éventuellement rendu inerte vis-à-vis de ladite polymérisation radicalaire. Les copolymères obtenus sont utilisables notamment en détergence, dans les peintures, adhésifs et matériaux de constructions.

WO 02/090409 A2

## COPOLYMERES A BLOCS TENSIOACTIFS PREPARES PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE

5 La présente invention a pour objet un copolymère a blocs tensioactifs préparés par polymérisation radicalaire contrôlée, ainsi qu'un procédé de préparation desdits copolymères.

10 La présente invention a donc pour objet un copolymère tensioactif à blocs comportant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe et préparé par un procédé de préparation dite vivante à l'aide d'un agent de transfert, ledit copolymère présentant :

- une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 50 000, de préférence entre 2 000 et 20 000, de façon encore plus préférée entre 4 000 et 16 000
- une température de transition vitreuse du bloc hydrophobe inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25°C et supérieure à -100°C, et
- 15 - une tension superficielle inférieure à 60 millinewton par mètre (mN/m), de préférence inférieure à 50 mN/m, mesurée à une concentration dans l'eau déminéralisée inférieure ou égale à  $10^{-4}$  mole/l, à 20°C et sous une atmosphère.

20 De façon optionnelle, pour certaines applications des copolymères, il est préférable de rendre l'agent de transfert localisé à une des extrémités de la molécule, chimiquement inerte ou bien de détruire ledit agent.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

25 Selon l'invention, les copolymères tensioactifs à blocs comportant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe, sont préparés par un procédé de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée impliquant l'utilisation d'un agent de transfert précisément en vue du contrôle de ladite polymérisation radicalaire.

D'une manière générale, les copolymères à blocs précédents peuvent être obtenus par tout procédé de polymérisation dite vivante ou contrôlée tel que, par exemple:

- 30 - la polymérisation radicalaire contrôlée par les xanthates selon l'enseignement de la demande WO 98/58974,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithioesters selon l'enseignement de la demande WO 98/01478
- la polymérisation à l'aide de précurseurs nitroxydes selon l'enseignement de la
- 35 - la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithiocarbamates selon l'enseignement de la demande WO 99/03894,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithiocarbamates selon l'enseignement de la demande WO 99/31144,
- la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) selon l'enseignement de la

demande WO 96/30421,

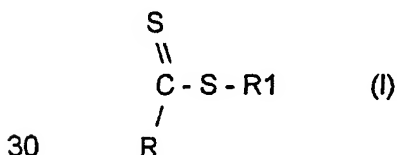
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan
- 5 et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- la polymérisation par transfert de groupe selon l'enseignement de Webster O.W. "Group Transfer Polymerization", p. 580-588 de l'"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.7 et H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, Eds.,
- 10 Wiley Interscience, New York, 1987,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tétraphényléthane (D. Braun et al. Macromol.Symp. 111,63 (1996)),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes organocobalt (Wayland et al. J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)) .
- 15 Les agents de transfert préférés pour mettre en œuvre le procédé de polymérisation contrôlés sont choisis parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates, et les xanthates.

La polymérisation préférée est la polymérisation radicalaire vivante à l'aide de xanthates.

- 20 L'invention concerne en outre un procédé de préparation de ces polymères à blocs. Ce procédé consiste à:

1- mettre en contact:

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- 25 - au moins un agent de transfert de formule (I):



dans laquelle:

. R représente un groupe R<sub>2</sub>O-, R<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>N- ou R<sub>3</sub>- avec :

- R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentant un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un
- 35 hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

R<sub>3</sub> représentant H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un (hétéro)cycle saturé ou non, éventuellement substitués, un groupe alkylthio, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

. R1 représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, ou une

5 chaîne polymère, et

Les groupes R1, R2, R'2 et R3 peuvent être substitués par des groupes alkyles, phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes: oxo, alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O2CR), carbamoyle (-CONR2), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, isocyanato, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR2), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, silyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, et

10

2- répéter au moins une fois la mise en contact précédente en utilisant:

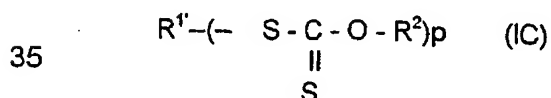
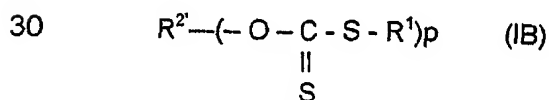
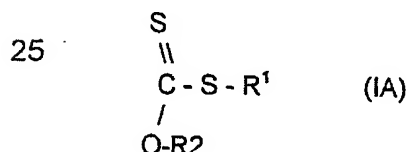
- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en œuvre précédente,

15

3- rendre inerte l'agent de transfert à la fin de la polymérisation.

De préférence, l'agent de transfert de formule (I) est un dithiocarbonate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes:



dans lesquelles:

. R2 et R2' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou

40

. R1 et R1' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne

éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

p est compris entre 2 et 10.

- 5        Au cours de l'étape 1, un premier bloc du polymère est synthétisé de nature hydrophile ou hydrophobe selon la nature et la quantité des monomères utilisés. Au cours de l'étape 2, l'autre bloc du polymère est synthétisé.

10        Les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi les monomères hydrophiles et hydrophobes dans les proportions adaptées pour obtenir un copolymère à blocs tensioactif dont les blocs présentent les caractéristiques de l'invention. Selon ce procédé, si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est généralement préférable que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits. Toutefois, il

15        peut arriver que les monomères hydrophobes ou hydrophiles de l'étape précédente soient encore présents dans le réacteur lors de la polymérisation du bloc suivant. Dans ce cas, ces monomères ne représentent généralement pas plus de 5 % en mole de tous les monomères et ils participent à la polymérisation suivante en contribuant à introduire des motifs hydrophobes ou hydrophiles dans le bloc suivant.

20        Les copolymères tensioactifs à blocs préparés selon ce procédé de polymérisation peuvent être simplement di-blocs avec un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile ou bien également tri-blocs avec soit un bloc hydrophile entouré de deux blocs hydrophobes ou bien un bloc hydrophobe entouré de deux blocs hydrophiles.

25        Plus particulièrement, le copolymère tensioactif à blocs peut être obtenu en mettant en œuvre, comme monomère hydrophile en vue de préparer le bloc hydrophile, au moins un monomère éthyléniquement insaturé choisi parmi :

- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique,
- les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols

30        ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués, comme par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,

- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide,
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels

35        alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

Toutefois les monomères hydrophiles les plus préférés sont l'acide acrylique (AA), l'acrylamide (AM), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), et le sulfonate de styrène (SS).

5 A titre d'illustration de monomères hydrophobes utilisables pour préparer le bloc hydrophobe, on peut citer notamment les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

10 Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle. Les monomères préférés sont les esters de l'acide acryliques avec les alcools linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle.

15 Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 20 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par
- 25 exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide.

30 Il est bien évidemment possible de faire entrer dans la composition des copolymères à blocs une certaine proportion de monomères hydrophobes dans le bloc hydrophile et une certaine proportion de monomères hydrophiles dans le bloc hydrophobe, dès l'instant que les propriétés tensioactives et les limites de la masse moléculaire en nombre, de la température de transition vitreuse du groupe hydrophobe et de tension superficielle, restent vérifiées.

35 La polymérisation du copolymère peut être mise en œuvre dans un milieu aqueux et/ou solvant organique tel que le tétrahydrofurane ou un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou un diol tel que l'éthylèneglycol. Un solvant alcoolique est plus particulièrement

recommandé dans le cas où les monomères hydrophiles sont l'acide acrylique (AA), l'acrylamide (AM), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), et le sulfonate de styrène (SS) et les monomères hydrophobes sont l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle.

- 5 A la fin de l'étape de polymérisation contrôlée, l'agent de transfert localisé à une des extrémités de chaîne du polymère tensioactif à blocs, peut être rendu inerte si souhaité pour l'utilisation finale du copolymère. Il est possible que la nature du milieu réactionnel de polymérisation (par exemple conditions de pH, nature des constituants du milieu réactionnel (monomères à polymériser), soit suffisant en soi pour inactiver l'agent
- 10 de transfert en fin de polymérisation. Il est également possible que le milieu à traiter lors de l'utilisation finale du copolymère, inactive ou neutralise de façon inhérente l'agent de transfert. On recommande, si cela est nécessaire pour certaines applications, de masquer les fonctions chimiques actives dudit agent au moyen d'un agent masquant chimique approprié, ou de détruire l'agent de transfert par une réaction d'hydrolyse,
- 15 d'oxydation par catalyse métallique ou par l'utilisation de radicaux primaires. Dans le cas du xanthate comme agent de transfert, on recommande de le rendre inerte, si nécessaire, par un traitement du copolymère formé au moyen d'un traitement thermique par exemple dans l'intervalle de température 80 à 180°C en présence d'un alcanolamine tel que la triéthanolamine.
- 20 La présente invention concerne également l'obtention de copolymères à blocs qui, en plus de leurs propriétés tensioactives et de stabilisateurs d'émulsion aqueuse, abaissent la tension de surface de l'eau, entraînent la formation de micelles et/ou de petites vésicules en suspension dans l'eau à l'intérieur desquelles peut être mise en œuvre une réaction chimique ou bien peut être encapsulé un principe actif.
- 25 L'invention concerne aussi l'utilisation des copolymères à blocs précédents en tant que promoteurs d'adhérence. Ils sont également utilisables comme agents mouillants ou agents d'hydrophylisation pour l'enduction de surfaces plus ou moins hydrophobes avec effet rémanent après rinçage. De préférence, les polymères peuvent être utilisés dans une quantité généralement comprise entre 0,1 % et 10% en poids par rapport au milieu
- 30 aqueux. Les copolymères à blocs selon l'invention présentent notamment l'avantage d'améliorer l'adhésion des peintures sur des substrats hydrophobes tels que des substrats en matière plastiques et d'augmenter l'adhérence de fibres et de supports plastiques avec des composés issus de dispersions aqueuses (ciment, mastics). Dans cette application particulière comme agent d'adhérence, il est recommandé d'utiliser de
- 35 0,1 à 10%, de préférence de 0,5 à 5% en poids de copolymère par rapport au poids total de la peinture. Dans l'application en tant qu'agent mouillant en solution aqueuse, il est recommandé d'utiliser une quantité de 0,01 à 3 %, de préférence de 0.1 à 1% en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution.

Les copolymères à blocs selon l'invention sont également des promoteurs des agents détergents classiques tels que les benzènes alkylsulfonates quand ils sont utilisés en association avec ces derniers à une dose de préférence comprise entre 0,5 et 5% en poids par rapport au poids du détergent.

- 5 Dans le cas particulier d'un copolymère à blocs polyacrylate de butyle/polyacide acrylique noté p(BA)-b-p(AA) selon l'invention, on a l'éventail de propriétés suivantes en faisant varier les rapports massiques p(BA)/p(AA) de la façon suivante :

propriétés tensioactives et de stabilisateur d'émulsion aqueuse :

p(BA)/p(AA) compris entre 10/90 et 40/60 ;

- 10 formation de vésicules :

p(BA)/p(AA) compris entre 70/30 et 80/20 ; et

promoteurs d'adhérence et agents mouillants :

p(BA)/p(AA) compris entre 70/30 et 40/60 ;

- 15 A la fin de l'étape de polymérisation contrôlée, l'agent de transfert localisé à une des extrémités de chaîne du polymère tensioactif à blocs, peut être rendu chimiquement inerte par tout moyen convenable. Le fait de rendre inerte l'agent de transfert peut être avantageux pour certaines applications. On recommande alors de masquer les fonctions chimiques actives dudit agent au moyen d'un agent masquant chimique approprié, ou de détruire l'agent de transfert par une réaction d'hydrolyse, d'oxydation  
20 par catalyse métallique ou par l'utilisation de radicaux primaires.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

Dans les exemples qui suivent:

- Mn représente la masse moléculaire moyenne en nombre Mn des polymères, Mn est  
25 exprimée en équivalents polystyrène (g/mol),  
- Mw représente la masse moléculaire moyenne en poids (g/mol),  
- Mw/Mn représente l'indice de polydispersité,  
- les polymères, avant hydrolyse, sont analysés par chromatographie (GPC) avec le THF comme solvant d'élution.

- 30 Les exemples suivants illustrent la préparation de copolymères tensioactifs diblocs selon l'invention :

Exemple 1 : Préparation d'un polymère dibloc 50/50 en poids p(BA)-b-p(AA)  
(polyacrylate de butyle-polyacide acrylique) comprenant une extrémité  
35 réactive du type xanthate

On introduit dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :



- 3,04 g de S-éthylpropionyl O-éthyl dithiocarbonate (xanthate)
- 21,24 g d'isopropanol, et
- 0,82 g d'azo bis-isobutyronitrile (AIBN).

Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 66g d'acide acrylique (AA) et 15g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis 0,41 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,41 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant une autre heure. Un quantité de 0,20g de mélange réactionnel est prélevée comme échantillon de PAA homopolymère.

La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 560g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 140g d'acrylate de butyle (BA) pendant 3 heures. On ajoute 0,40g d'AIBN au commencement de l'addition de BA. On laisse la réaction se poursuivre pendant encore 3 heures. Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant). Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé. Les polymères sont analysés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et par la mesure de leur teneur en acide.

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 15 000.

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe est de -54°C.

La tension de surface est de 55 mN/m à 10<sup>-4</sup> mole/l.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère dibloc 70/30 en poids p(BA)-b-p(AA) (polyacrylate de butyle-polyacide acrylique) comprenant une extrémité réactive du type xanthate :

On introduit sous atmosphère d'azote dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :

- 0,61 g de S-éthylpropionyl O-éthyl dithiocarbonate (xanthate)
- 4,25 g d'isopropanol,
- 0,16 g d'azo bis-isobutyronitrile

Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 13,2g d'acide acrylique (AA) et 30,3g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis 0,08 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,08 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant une autre heure. Une quantité de 4,1g de mélange réactionnel est prélevée comme échantillon de PAA homopolymère.

- La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 112g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 28g d'acrylate de butyle (BA) pendant 3 heures. On ajoute 0,08g d'AIBN au commencement de l'addition de BA. On arrête la purge d'azote et on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 12 heures. Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant). Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé. Les polymères sont analysés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et par la mesure de leur teneur en acide. La masse moléculaire en nombre est de 15 000.
- La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe est de -54°C.
- La tension de surface est de 52 mN/m à 10<sup>-4</sup> mole/l.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère dibloc 60/40 en poids p(BA)-b-p(AA) comprenant une extrémité réactive du type xanthate:

- On introduit dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :
- 1,53 g de S-éthylpropionyl O-éthyl dithiocarbonate (xanthate)
  - 10,72 g d'isopropanol, et
  - 0,42 g d'azo bis-isobutyronitrile (AIBN).
- Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 44,0 g d'acide acrylique (AA) et 75,4g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis 0,21 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,21 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant une autre heure. Une quantité de 10,98 g de mélange réactionnel est prélevée comme échantillon de PAA homopolymère.
- La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 280 g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 60 g d'acrylate de butyle (BA) pendant 3 heures. On ajoute 0,20 g d'AIBN au commencement de l'addition de BA. On arrête la purge d'azote et on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 12 heures. Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant). Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé. Les polymères sont analysés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et par la mesure de leur teneur en acide.
- La masse moléculaire du copolymère en nombre est de 15 000.
- La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe PBA est de -54°C et de 105°C pour le bloc PAA.
- La tension de surface est de 58,8 mN/m à 10<sup>-4</sup> mole/l.

Exemple 4 : Préparation d'un polymère dibloc 80/20 en poids p(BA)-b-p(AA) (polyacrylate de butyle-polyacide acrylique) comprenant une extrémité réactive du type xanthate :

5 On introduit dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :

- 0,61 g de S-éthylpropionyl O-éthyl dithiocarbonate (xanthate)
- 4,21 g d'isopropanol, et
- 0,16 g d'azo bis-isobutyronitrile (AIBN).

10 Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 8,80 g d'acide acrylique (AA) et 30,35 g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis 0,08 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,08 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant  
15 une autre heure. Un quantité de 3,7 g de mélange réactionnel est prélevée comme échantillon de PAA homopolymère.

La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 112 g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 32 g d'acrylate de butyle (BA) pendant 3 heures. On ajoute 0,08 g d'AIBN au commencement de l'addition de BA.

20 On arrête la purge d'azote et on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 12 heures. Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant). Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé. Les polymères sont analysés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et par la mesure de leur teneur en acide.

25 La masse moléculaire du copolymère en nombre est de 15 000.

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe PBA est de -54°C et de 105°C pour le bloc PAA.

Exemple 5 : Préparation d'un polymère dibloc 55/45 en poids p(BA)-b-p(AA) (polyacrylate de butyle-polyacide acrylique) comprenant une extrémité réactive du type xanthate :

30 On introduit dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :

- 0,61 g de S-éthylpropionyl O-éthyl dithiocarbonate (xanthate)
- 35 - 4,31 g d'isopropanol, et
- 0,17 g d'azo bis-isobutyronitrile (AIBN).

Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 19,80 g d'acide acrylique (AA) et 30,31 g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis 0,08 g

- d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,08 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant une autre heure. Une quantité de 4,76 g de mélange réactionnel est prélevée comme échantillon de PAA homopolymère.

- La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 112 g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 22 g d'acrylate de butyle (BA) pendant 3 heures. On ajoute 0,08 g d'AIBN au commencement de l'addition de BA. On arrête la purge d'azote et on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 12 heures. Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant). Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé. Les polymères sont analysés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et par la mesure de leur teneur en acide. La masse moléculaire du copolymère en nombre est de 15 000.
- La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe PBA est de -54°C et de 105°C pour le bloc PAA.
- La tension de surface est de 58,0 mN/m à  $10^{-4}$  mole/l.

- Exemple 6 : Préparation d'un polymère dibloc avec rapport en poids p(BA)/p(AM) : 60/40 p(BA)<sub>3000</sub>-b-p(AM)<sub>2000</sub> (polyacrylate de butyle-polyacrylamide) comprenant une extrémité réactive du type xanthate:

1) Etape 1: Synthèse du monobloc p(BA)<sub>3000</sub>-X (X=xanthate)

Composition du mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	66,38 g.
25	Butyl Acrylate	24,00 g.
	S-éthylpropionyl (O-ethyldithiocarbonate)	1,664 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

- Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un réacteur de polymérisation de 250 ml muni d'un agitateur magnétique. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 28,09%.

2) Etape 2: Synthèse du dibloc p(BA)<sub>3000</sub>-b-p(AM)<sub>2000</sub> - X

- 35 Composition du mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	63,00 g.
	Acrylamide	16,00 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation à l'aide d'une seringue à 2 embouts. A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités

5 d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 24,59%.

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant).

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000.

10 La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe PBA est de : -54 °C et de 165°C pour le bloc PAM.

La tension de surface est de 58 mN/m.

Exemple 7: Préparation d'un polymère dibloc avec rapport en poids p(BA)/p(AA) : 80/20

15 p(BA)<sub>4000</sub>-b-p(AA)<sub>1000</sub> (polyacrylate de butyle-polyacide acrylique) comprenant une extrémité réactive du type xanthate dans l'éthanol :

1) Etape 1: Synthèse du monobloc p(BA)<sub>4000</sub>-X

Composition du mélange réactionnel:

20	Ethanol	79,00 g.
	Acrylate de butyle	32,00 g.
	S-éthylpropionyl (O-ethyldithiocarbonate)	1,664 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un réacteur de polymérisation de 250 ml muni d'un agitateur magnétique. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote sec

25 pendant 20 minutes, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30,04%.

2) Etape 2: Synthèse du dibloc p(BA)<sub>4000</sub>-b-p(AA)<sub>1000</sub> - X

30 Composition du mélange réactionnel:

Ethanol	19,00 g.
Acide acrylique	8,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,066 g.

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote

35 sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation à l'aide d'une seringue à 2 embouts. A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités

d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30%.

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant).

- 5 La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000.

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe pBA est de -54°C et de 105°C pour le bloc pAA.

Exemple 8: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{7500}\text{-b-p}(\text{AA})_{7500}$  - X avec rapport en poids

- 10  $p(\text{BA})/p(\text{AA}) : (50/50)$

A) Etape 1: Synthèse du monobloc  $p(\text{BA})_{7500}\text{-X}$

Composition du mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	48,00 g.
	Acrylate de butyle	20,00 g.
15	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	0,555 g.
	AIBN (Azo-bis- isobutyronitrile)	0,088 g.

- 20 Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un réacteur de polymérisation de 250 ml muni d'un agitateur magnétique. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30.2%.

B) ) Etape 2: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{7500}\text{-b-p}(\text{AA})_{7500}$  - X

Composition du mélange réactionnel:

25	Tétrahydrofurane	47,00 g.
	Acid acrylique	20,00 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,088 g.

- 30 Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation à l'aide d'une seringue à 2 embouts. A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30%.

- 35 Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant).

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 15 000.

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe p(BA) est de -54°C et de 105°C pour le bloc p(AA).

La tension de surface est de 55 mN/m.

Exemple 9: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{1000}\text{-b-p}(\text{AA})_{4000}$  - X avec rapport en poids  $p(\text{BA})/p(\text{AA})$  : (20/80)

5 A) Etape 1: Synthèse du monobloc  $p(\text{BA})_{1000}\text{-X}$

On reproduit exactement le mode opératoire de l'étape A) de l'exemple 8 sauf que l'on utilise le mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	23,00 g.
	Acrylate de butyle	8,00 g.
10	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

La teneur en solides est de 30,2%.

B) Etape 2: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{1000}\text{-b-p}(\text{AA})_{4000}$  - X

On reproduit exactement le mode opératoire de l'étape B) de l'exemple 8 sauf que l'on utilise le mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	75,00 g.
	Acide acrylique	32,00 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

20 Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant).

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000.

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe pBA est de -54°C et de 105°C pour le bloc pAA.

La tension de surface est de 45,11 mN/m.

25

Exemple 10: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{2000}\text{-b-p}(\text{AM})_{3000}$  - X avec rapport en poids  $p(\text{BA})/p(\text{AM})$  : (40/60)

A) Etape 1: Synthèse du monobloc  $p(\text{BA})_{1000}\text{-X}$

On reproduit exactement le mode opératoire de l'étape A) de l'exemple 8 sauf que l'on utilise le mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	30,00 g.
	Acrylate de butyle	16,00 g.
	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

35 La teneur en matière solide est de 37,4%.

B) Etape 2: Synthèse du dibloc  $p(\text{BA})_{2000}\text{-b-p}(\text{AM})_{3000}$  - X

On reproduit exactement le mode opératoire de l'étape B) de l'exemple 8 sauf que l'on utilise le mélange réactionnel:

15

Tétrahydrofurane	100,00 g.
Acrylamide	24,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

- Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement
- 5 complètement éliminés à l'aide d'un rotavapeur (évaporateur tournant).  
La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000.  
La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe p(BA) est de -54°C et de 165°C pour le bloc p(AM).  
La tension de surface est de 52 mN/m.

10

Exemple 11: Etape de décomposition du thiocarbonylthio (Di-thiocarbonate, ou Xanthate) en bout de chaîne des copolymères

Cette étape de décomposition est générale et s'applique à tous les copolymères des exemples 1 à 10 :

- 15 A une solution de 6 g d'un copolymère tel qu'obtenu à l'un quelconque des exemples 1 à 10, à 30% en poids dans le tétrahydrofurane, on ajoute 0,09 g de triéthanolamine dans un récipient scellé muni d'un agitateur magnétique. Le récipient est agité et chauffé à 160°C dans un bain d'huile pendant 16 heures. Le polymère rendu inerte est caractérisé par <sup>13</sup>C-RMN. Le rapport des groupes C=S à 216 ppm aux groupes C=O
- 20 dans le polymère à 176 ppm diminue en fonction du temps de réaction. Les groupes C=S disparaissent à la fin de la réaction.



## REVENDICATIONS

1. Copolymère tensioactif à blocs comportant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe et préparé par un procédé de préparation dite vivante à l'aide d'un agent de transfert, ledit copolymère présentant :

- une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 50 000, de préférence entre 2 000 et 20 000, de façon encore plus préférée entre 4 000 et 16 000

- une température de transition vitreuse du bloc hydrophobe inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25°C et supérieure à -100°C, et

- une tension superficielle inférieure à 60 millinewton par mètre (mN/m), de préférence inférieure à 50mN/m, mesurée à une concentration dans l'eau déminéralisée inférieure ou égale à  $10^{-4}$  mole/l, à 20°C et sous une atmosphère.

2. Copolymère tensioactif à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de transfert est choisi parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates, et les xanthates.

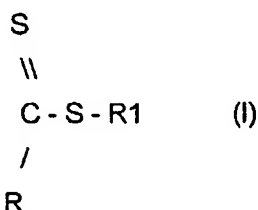
3. Procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que ledit copolymère à blocs est préparé par un procédé comportant les étapes suivantes :

a) mise en contact de:

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

- au moins une source de radicaux libres, et

- au moins un agent de transfert de formule (I):



dans laquelle:

- R représente un groupe R<sub>2</sub>O-, R<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>N- ou R<sub>3</sub>- avec :

R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentant un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

R<sub>3</sub> représentant H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un (hétéro)cycle saturé ou non, éventuellement substitués, un groupe alkylthio, alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

- R1 représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, ou une

5 chaîne polymère, et

b) répétition au moins une fois de la mise en contact précédente en utilisant:

- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et

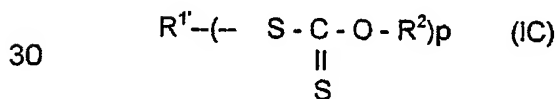
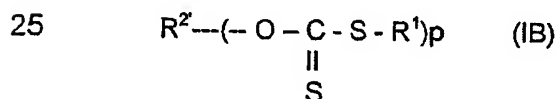
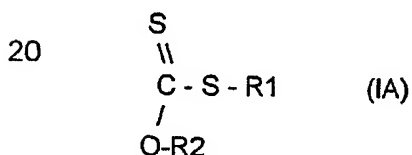
- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en œuvre précédente.

10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit procédé comporte en outre l'étape de :

c) rendre inerte l'agent de transfert à la fin de la polymérisation.

15 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que l'agent de transfert de formule (I) est un dithiocarbonate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes:



dans lesquelles:

- R2 et R2' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle  
35 (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

- R1 et R1' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement  
40 substitué, une chaîne polymère, et

- p est compris entre 2 et 10.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape 3 comporte le masquage des fonctions chimiques actives dudit agent de transfert au moyen d'un agent masquant, ou la destruction de l'agent de transfert par une réaction d'hydrolyse, d'oxydation par catalyse métallique ou par l'utilisation de radicaux primaires.

5

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les monomères hydrophiles sont choisis parmi :

- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique,
- 10 - les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués, comme par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, ou
- 15 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate.

20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les monomères hydrophiles sont choisis parmi l'acide acrylique (AA), l'acrylamide (AM), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), et le sulfonate de styrène (SS).

25 9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi :

- les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le
- 30 méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle,
- les nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile,
- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,
- 35 - les halogénures de vinyle,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide, et

- 5 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi les esters de l'acide acryliques avec les alcools linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que la polymérisation du copolymère est mise en œuvre dans le tétrahydrofurane ou un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire, cyclique ou ramifié.
- 20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'alcool est le méthanol, l'éthanol, le cyclohexanol, ou l'éthylèneglycol et le monomère hydrophile est l'acide acrylique (AA), l'acrylamide (AM), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), ou le sulfonate de styrène (SS).
- 25 13. Utilisation dans un milieu aqueux des copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1 ou 2, en tant que promoteurs d'adhérence, agents mouillants ou agents d'hydrophilisation dans une quantité comprise entre 0,1 % et 10% en poids par rapport au milieu aqueux.
- 30 14. Utilisation des copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1, pour améliorer l'adhésion des peintures sur des substrats hydrophobes, à la dose de 0,1 à 10%, de préférence de 0,5 à 5% en poids de copolymère par rapport au poids total de la peinture.
- 35 15. Utilisation des copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1 ou 2, en tant qu'agent mouillant en solution aqueuse, suivant une quantité de 0,01 à 3 %, de préférence de 0,1 à 1% en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution.
16. Utilisation des copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1 ou 2, en tant que promoteurs d'agents détergents.

17. Utilisation des copolymères à blocs selon la revendication 16, en association avec un agent détergent, à une dose de préférence comprise entre 0,5 et 5% en poids par rapport au poids du détergent.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**